

A photopolymerizable composition for the preparation of preforms and models of dental prostheses comprises epoxyvinylester and urethane acrylate resins and a photoinitiator

Publication number: FR2857668 (A1)

Publication date: 2005-01-21

Inventor(s): GRECH ERIC; BESNARD OLIVIER; LEBRET BRUNO; PENNARD JACKY; PENNARD FRANK

Applicant(s): COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; CERAM FIXE [FR]

Classification:






- international: A61K6/083; C08F2/46; C08G65/332; C08L71/02; C08L75/16; A61K6/02; C08F2/46; C08G65/00; C08L71/00; C08L75/00; (IPC1-7): C08F220/36; A61K6/04; C08F2/46; C08L33/04

- European: A61K6/083; A61K6/083B; C08G65/332D; C08L71/02; C08L75/16

Application number: FR20030050334 20030716



Priority number(s): FR20030050334 20030716

Also published as:

 FR2857668 (B1)
 WO2005007743 (A2)
 WO2005007743 (A3)
 EP1644441 (A2)
 AU2004256956 (A1)

more >>

Cited documents:

 EP0073995 (A1)
 EP0188232 (A2)

Abstract of FR 2857668 (A1)

A photopolymerizable composition comprising one or more epoxyvinylester resins, one or more urethane acrylate resins, one or more organic, non-siliconated particulate filler with an average particle size below 10 μm and a specific surface above 10 m^2/g and one or more photoinitiators. - Independent claims are included for - (1) a preform of a dental prosthesis based on the claimed composition; - (2) a model of a dental prosthesis based on the claimed composition; - (3) a method of preparing a model of a dental prosthesis comprising the stages of a. Taking an impression by applying to the part to be supplied with a prosthesis an appropriate material; b. producing a plaster model by pouring plaster into the impression; c. modelling on the plaster model using the composition; d. polymerizing the model; e. separating the polymerized model from the plaster model.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 857 668

②① N° d'enregistrement national : 03 50334

⑤① Int Cl⁷ : C 08 F 220/36, C 08 F 2/46, C 08 L 33/04, A 61 K 6/04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.07.03.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.01.05 Bulletin 05/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-
que et industriel — FR et CERAM FIXE — FR.

⑦② Inventeur(s) : GRECH ERIC, BESNARD OLIVIER,
LEBRET BRUNO, PENNARD JACKY et PENNARD
FRANK.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤④ COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE A BASE D'UNE RESINE EXPOXYVINYLESTER ET D'UNE RESINE
URETHANE ACRYLATE ET UTILISATION DE LADITE COMPOSITION POUR REALISER DES PREFORMES
ET/OU DES MAQUETTES DE PROTHESES DENTAIRES.

⑤⑦ La présente invention a trait à une composition photo-
polymérisable comprenant:
- au moins une résine époxyvinylester;
- au moins une résine uréthane acrylate;
- au moins une charge particulaire organique non silico-
née présentant une taille moyenne de particules inférieure
à 10 µm et une surface spécifique supérieure à 10 m²/g;
- au moins un photoinitiateur.

Cette composition trouve notamment son application
dans la fabrication de préformes et de maquettes de prothè-
se dentaire.

FR 2 857 668 - A1



COMPOSITION PHOTOPOLYMERISABLE A BASE D'UNE RESINE
EPOXYVINYLESTER ET D'UNE RESINE URETHANE ACRYLATE ET
UTILISATION DE LADITE COMPOSITION POUR REALISER DES
PREFORMES ET/OU DES MAQUETTES DE PROTHESES DENTAIRES

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à des compositions photopolymérisables à base de résines.

10 Ces compositions sont spécialement destinées au domaine dentaire, en particulier pour réaliser des préformes et/ou des maquettes de prothèse dentaire, et encore plus particulièrement des maquettes de prothèse dentaire adjointe amovible.

15 Une prothèse dentaire adjointe est un dispositif destiné à remplacer une ou plusieurs dents et leurs tissus de soutien (os et gencive) qui se seraient résorbés, ou plus simplement à reconstituer une dent fortement délabrée. Suivant que la prothèse
20 dentaire peut ou non être mise en place et ôtée par le patient, elle est qualifiée d'amovible ou d'inamovible. Ces prothèses peuvent être réalisées en métaux, en résines synthétiques ou en céramiques.

25 **ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Généralement, la réalisation d'une prothèse dentaire, lorsqu'il s'agit d'une prothèse dentaire amovible métallique comprend les étapes suivantes :

- une étape de prise d'empreinte, effectuée
30 en appliquant sur une partie buccale à pourvoir d'une prothèse, un matériau à prise rapide (tels que des

alginates, un élastomère, un hydrocolloïde) de manière à obtenir une reproduction en relief (dite reproduction négative) de ladite partie buccale ;

5 - une étape de réalisation d'un modèle en un matériau, par exemple du plâtre ou une résine polyuréthane (ledit modèle étant désigné couramment par la terminologie « maître modèle »), consistant à couler ledit matériau dans l'empreinte précédemment préparée ;

10 - une nouvelle étape de prise d'empreinte en gélatine ou en silicone par contre-moulage du précédent modèle ;

 - une étape de réalisation d'un modèle en revêtement, par coulée de revêtement dans l'empreinte en gélatine ou en silicone ;

15 - une étape de réalisation d'une maquette en cire sur le modèle en revêtement ;

 - une étape de positionnement de l'ensemble constitué de la maquette et du modèle dans un cylindre suivi d'une mise en revêtement dudit ensemble, de
20 manière à obtenir un moule en revêtement ;

 - une étape de calcination de la cire dans un four ;

 - une étape de coulée d'un métal ou alliage métallique en fusion dans les parties du moule en
25 revêtement laissées vacantes par la calcination de la maquette en cire ;

 - une étape de destruction du moule en revêtement, après solidification par refroidissement du métal ou alliage, de façon à libérer la prothèse et
30 désinsérer le modèle en revêtement de celle-ci.

Comme il ressort clairement de ce paragraphe, la réalisation d'une prothèse dentaire, dans la mesure où elle comprend un grand nombre d'étapes, se révèle très coûteuse et très longue.

5 Des recherches ont ainsi porté sur l'élaboration de nouveaux matériaux ou nouvelles compositions qui permettraient de faciliter la réalisation des prothèses dentaires, notamment en permettant de diminuer le nombre d'étapes nécessaires à
10 l'obtention de ces prothèses.

En particulier, des compositions photopolymérisables, dans le domaine dentaire ont déjà été utilisées comme substances destinées à participer à
15 l'élaboration de prothèses dentaires.

Ainsi, dans la demande de brevet EP 0879257 [1], il est décrit une composition polymérisable comprenant une résine époxydique cycloaliphatique, une charge minérale ainsi qu'un initiateur de
20 polymérisation. Toutefois, cette composition a pour inconvénient de présenter un retrait important lors de la polymérisation, ce qui la rend peu fiable pour la réalisation de maquettes à dimensions appropriées. Du fait de la présence d'une charge minérale, cette
25 composition est également difficilement malléable et ne peut être calcinée complètement. Par conséquent, elle ne peut être substituée, comme cela est le cas de la cire, par un alliage coulé ou injecté.

Dans le brevet US 3,709,866 [2], il est
30 décrit également une composition photopolymérisable comprenant une résine aromatique diméthacrylate ou

éventuellement un adduit d'un diisocyanate sur une telle résine, une charge vitreuse à base de silicium ainsi qu'un photoinitiateur. Cette composition présente l'inconvénient d'être difficilement modelable, en raison notamment de la présence de la charge vitreuse et ne peut être calcinée totalement.

Les compositions décrites dans l'art antérieur présentent ainsi toutes un ou plusieurs des inconvénients suivants :

10 - elles présentent, après photopolymérisation, un retrait supérieur à 1%, ce qui les rend peu fiables pour les réalisations de maquettes à dimensions appropriées ;

15 - elles conduisent à des taux de calcination faibles, du fait notamment de la présence de charges minérales ;

 - elles ne se prêtent pas facilement au modelage ;

20 - elles n'ont pas de mémoire de forme, qui permettrait d'obtenir une maquette fidèle, après désinsertion de cette maquette de son modèle ;

 - elles n'offrent pas une élasticité suffisante pour réaliser une maquette, qui puisse être désinsérée de son modèle sans altération de forme.

25 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Le but de la présente invention est de proposer de nouvelles compositions ne présentant pas les inconvénients précités, et présentant plus particulièrement un retrait inférieur à 1% après photopolymérisation, des propriétés mécaniques intéressantes telles qu'une contrainte à la rupture

allant de 10 à 500 Mpa et un allongement à la rupture pouvant être d'environ 5%, un taux de calcination de 100%.

5 Le but précité est atteint, conformément à l'invention par une composition photopolymérisable comprenant :

- au moins une résine époxyvinylester;
- au moins une résine uréthane acrylate ;
- 10 - au moins une charge particulaire organique non siliconée présentant une taille moyenne de particules inférieure à 10 μm et une surface spécifique supérieure à 10 m^2/g ; et
- au moins un photoinitiateur.

15 De l'association des éléments entrant dans la composition susmentionnée, il résulte une composition présentant les caractéristiques suivantes :

- une diminution du retrait à la
- 20 polymérisation, par rapport à des compositions de l'art antérieur, ceci grâce notamment à l'association dans la composition de l'invention d'au moins une résine époxyvinylester et d'au moins une résine uréthane acrylate ;

- 25 - une rigidité importante, permettant d'obtenir des contraintes à la rupture de 10 à 100 Mpa ;

- une élasticité suffisante pour conférer à la composition les propriétés finales recherchées, à
- 30 savoir un allongement à la rupture pouvant être d'environ 5% ;

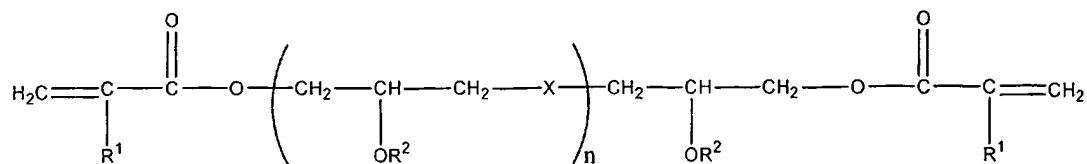
- une faculté de mise en forme aisée en raison notamment de la présence d'une charge organique présentant les caractéristiques particulières susmentionnées.

5

Comme mentionné ci-dessus, la composition de l'invention comprend au moins une résine époxyvinylester.

Selon l'invention, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, par résine époxyvinylester une résine résultant de l'addition d'un acide acrylique sur une résine époxydique.

Selon l'invention, des résines époxyvinylesters avantageuses peuvent répondre à la formule générale suivante :

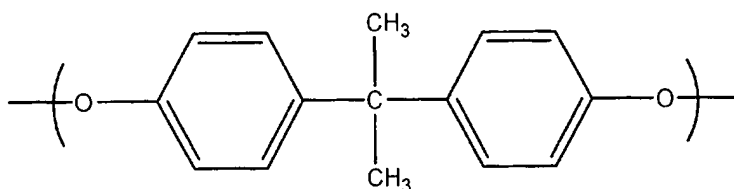


dans laquelle :

- R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R² représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone ;
- X représente un motif bisphénolique A ;
- n est un entier allant de 3 à 10.

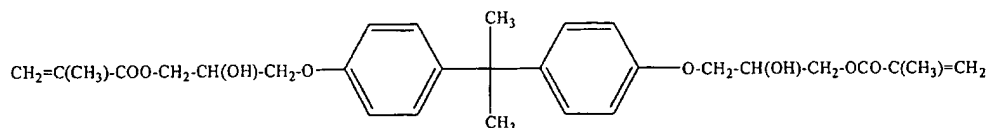
25

Le motif bisphénolique A susmentionné correspond à un motif de formule :



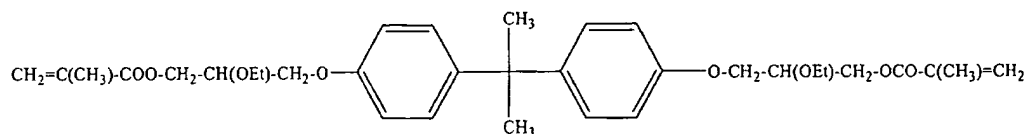
Des résines époxyvinylesters
particulièrement avantageuses dans le cadre de cette
5 invention sont :

- le bis-GMA ou [2,2-bis(4-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)phényl)propane] répondant à la
formule suivante :



10

- le bisphénol diméthacrylate éthoxylé,
répondant à la formule suivante :



15

avec Et représentant un groupe éthyle.

Les résines de cette invention peuvent être
20 disponibles commercialement chez les fournisseurs Cray-
Valley, UCB, Sigma-Aldrich.

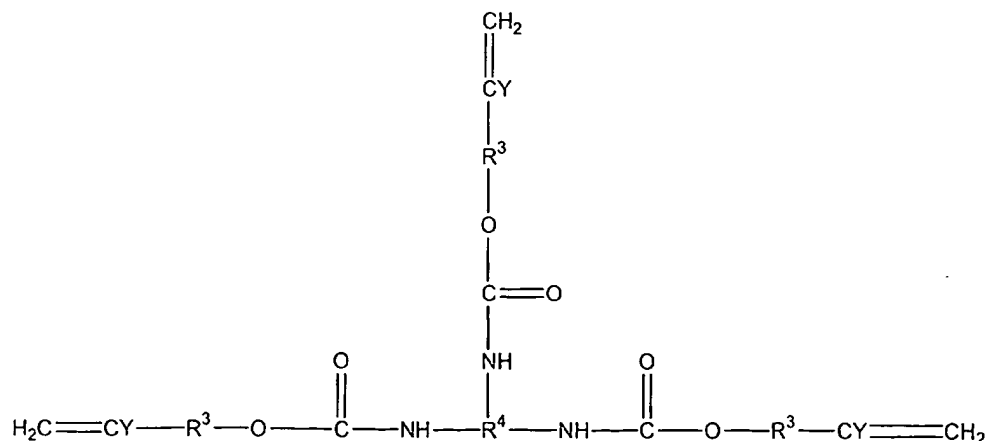
Les résines époxyvinylesters de la présente
invention peuvent également être préparées aisément
comme cela est mentionné ci-dessus par réaction d'une
25 résine époxydique avec un acide acrylique ou

La présence d'au moins une résine époxyvinylester dans la composition contribue à conférer à celle-ci une diminution du rétrécissement à la polymérisation, une diminution d'absorption d'eau.

Comme mentionné ci-dessus, la composition de l'invention comprend également au moins une résine uréthane acrylate.

15 Les résines uréthanes acrylates sont des
résines résultant de la réaction d'un composé
isocyanate (par exemple, un composé diisocyanate ou
triisocyanate) sur un groupe -OH d'un monomère acrylate
ou méthacrylate.

20 Des résines uréthanes acrylates
avantageuses de l'invention peuvent être représentées
par la formule générale suivante :



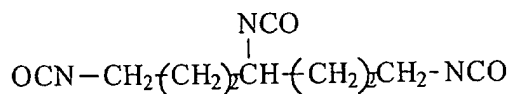
dans laquelle :

- 5 - R³ représente un groupe de formule
 -CH₂-(CH₂)_n-O-CO- avec n étant un entier
 égal à 1 ou 2 ;
 - Y représente H ou -CH₃ ;
 - R⁴ représente un groupe alkylène
 10 comportant de 1 à 10 atomes de carbone.

Des résines uréthanes acrylates
 particulièrement avantageuses dans le cadre de
 l'invention peuvent être des résines commercialisées,
 telles que celles disponibles chez Cray-Valley, sous
 15 les appellations CN945A60 et CN934.

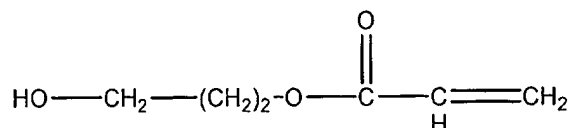
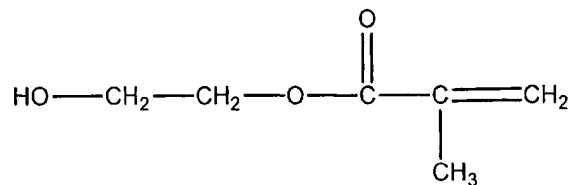
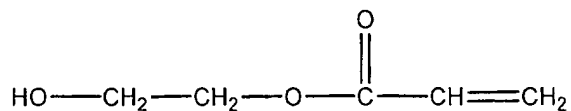
Ces résines peuvent être préparées,
 également, comme cela est mentionné par réaction d'un
 composé isocyanate avec un groupe -OH d'un monomère
 20 acrylate ou méthacrylate.

Un composé isocyanate adéquat peut être le
 composé répondant à la formule ci-dessous :



25

Des monomères acrylates ou méthacrylates
 adéquats peuvent être choisis, par exemple, parmi ceux
 de formule :



De préférence, les résines uréthanes acrylates sont présentes dans la composition à une
 5 teneur allant de 1 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

La présence d'au moins une résine uréthane acrylate dans la composition contribue à conférer à celle-ci une importante rigidité de même qu'une
 10 importante viscosité, ainsi qu'une faible absorption d'eau.

La composition de l'invention comprend également une charge organique particulière non
 15 siliconée.

On précise que, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par charge organique particulière non siliconée une charge comprenant exclusivement des composés organiques, à savoir des composés à base de

carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'azote, d'oxygène et de fluor, mais dépourvue de silicium, ladite charge étant sous forme de particules solides. Cette charge doit présenter des caractéristiques
5 spécifiques conférant à la composition une grande malléabilité, une certaine élasticité et une rigidité pour son propre poids, une amélioration de la stabilité de la composition ainsi qu'une diminution de l'aspect collant des résines susmentionnées.

10

Pour cela, la charge organique non siliconée particulière de l'invention présente une taille moyenne de particules (c'est-à-dire un diamètre moyen) inférieure 10 μm , de préférence de 2 à 7 μm et
15 une surface spécifique supérieure à 10 m^2/g , de préférence de 15 à 25 m^2/g .

Avantageusement, cette charge peut être choisie parmi les polymères particuliers du groupe constitué par des polyamides, des polyacrylates tels
20 que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), des polyoléfines éventuellement fluorés tels que le polytétrafluorure d'éthylène (PTFE), des polysaccharides, tels que de l'amidon.

Il est entendu que les polymères
25 susmentionnés sont sous forme de poudre présentant les caractéristiques susmentionnées.

Un polyamide particulièrement avantageux est un polyamide fourni par Atofina sous la dénomination Orgasol 2001 UD NAT2, ce polyamide
30 présentant une taille moyenne de particules de 5 μm et une surface spécifique d'environ 20 m^2/g . Ce polyamide

présente en particulier d'excellentes propriétés mécaniques, comme une contrainte à la rupture de 48 Mpa et un allongement à la rupture de 5%.

Un PMMA pouvant être utilisé très
5 avantageusement dans le cadre de cette invention peut être celui fourni par Atoglas, UCB, qui présente une taille moyenne de particules allant de 5 à 10 μm et une surface spécifique de 12 m^2/g . Ce PMMA présente en particulier une contrainte à la rupture de 62 Mpa et un
10 allongement à la rupture de 2,5%.

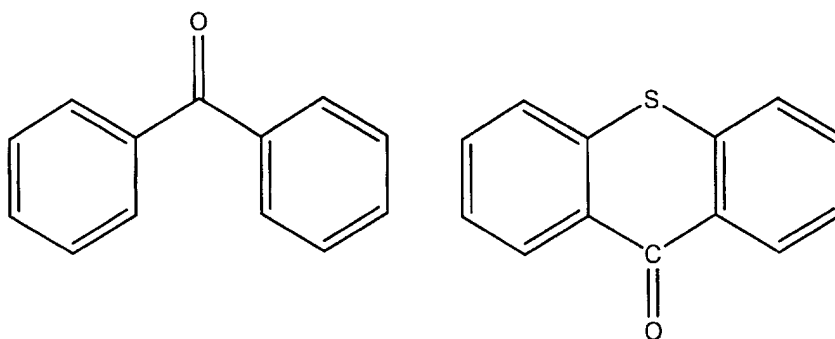
Un PTFE pouvant être utilisé très
avantageusement dans le cadre de cette invention est celui fourni par Goodfellow, qui présente une taille
moyenne de particules allant de 2 à 4 μm et une surface
15 spécifique de 35 m^2/g . Ce PTFE présente en particulier une contrainte à la rupture de 35 Mpa et un allongement à la rupture supérieure à 100%.

Des polysaccharides pouvant être utilisés
avantageusement sont l'amidon soluble fourni par VWR.

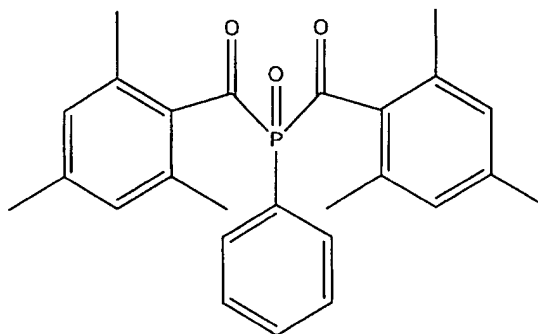
20 De préférence, la charge particulaire non siliconée de la composition est présente dans la composition à une teneur allant de 10 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 La composition selon l'invention comprend également un ou plusieurs photoinitiateurs, lesdits photoinitiateurs étant des espèces, dont la photolyse libère des espèces réactives. En l'occurrence dans le cadre de cette invention, ces photoinitiateurs sont
30 aptes, après photolyse, à libérer des radicaux libres.

Des photoinitiateurs conformes à la présente invention peuvent être des cétones aromatiques, telle la benzophénone, la thioxanthone de
5 formules représentées ci-dessous :



Des photoinitiateurs particulièrement efficaces dans le cadre de cette invention peuvent être également des initiateurs de type bis-acyl phosphine oxide (dit de type BAPO), telle que le
10 photoinitiateur Irgacure 819 commercialisé par la société CIBA représenté par la formule suivante :

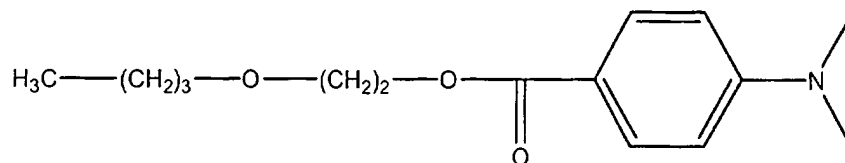
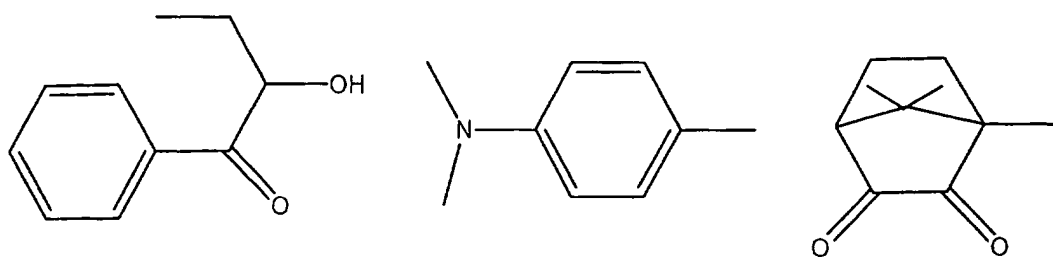


15

Ce photoinitiateur présente l'avantage de se décomposer, sous l'action d'une lumière UV, en quatre radicaux libres pouvant chacun initier la réticulation de la composition de l'invention et permet
20 d'accélérer grandement la vitesse de polymérisation par

rapport à des photoamorceurs classiques, ne se dégradant qu'en 1 ou 2 radicaux libres sous l'action de la lumière UV.

5 D'autres photoinitiateurs particulièrement efficaces
sont également ceux répondant aux formules représentées
ci-dessous :



10

De préférence, le photoinitiateur est présent dans la composition à une teneur allant de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

15

Avantageusement, la composition selon l'invention peut comprendre, en outre, un composé élastomère ou une composition élastomérique, telle que celle commercialisée par Uguine Dentaire sous la
20 dénomination Plastiform®.

On précise que, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par composé élastomère ou

composition élastomérique un composé ou une composition polymérique présentant une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 70°C.

Parmi les composés élastomères susceptibles
5 d'entrer avantageusement dans la composition de l'invention, on peut citer les copolymères (éthylène/acétate de vinyle), les copolymères (hexafluoropropylène/fluorure de vinylidène).

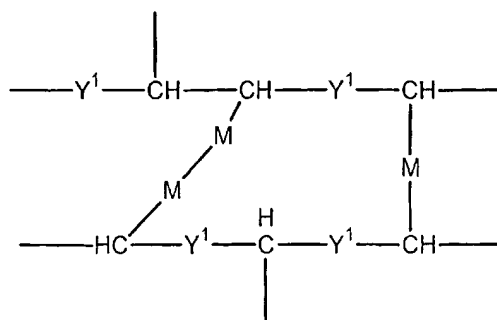
Avantageusement, le composé élastomère
10 et/ou la composition élastomérique est (sont) présent(s), dans la composition, à une teneur allant de 20 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

La présence d'un élastomère dans la
15 composition contribue à améliorer sa résistance sous l'effet de son poids, c'est-à-dire la capacité pour cette composition à conserver sa forme après une déformation.

Avantageusement, de manière à avoir une
20 composition présentant des propriétés mécaniques encore améliorées, la composition de l'invention peut comprendre également au moins une résine polyester, de préférence réticulée.

Selon l'invention, on entend par résine
25 polyester une résine résultant de la réaction d'un composé anhydride avec un diol.

Une résine polyester adéquate peut être une résine comprenant, après polymérisation, le motif de formule suivante:



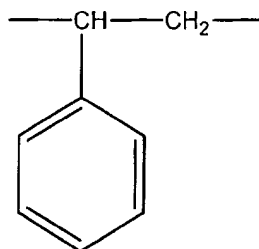
dans laquelle :

- M est un motif issu d'un monomère styrénique ou
5 acrylate ;

- Y¹ représente un groupe de formule :



Un exemple de résine polyester particulière est celle
10 pour laquelle M répond à la formule :



Des résines polyesters appropriées sont notamment
15 disponibles chez Gazechim sous la dénomination
Norsodyne, chez Dow Plastics, chez BASF.

Afin de diminuer les propriétés collantes
de la composition de l'invention, on peut
20 avantageusement incorporer à celle-ci au moins une
huile, de préférence une huile non siliconée. Cette
huile peut être une huile végétale ou une huile de

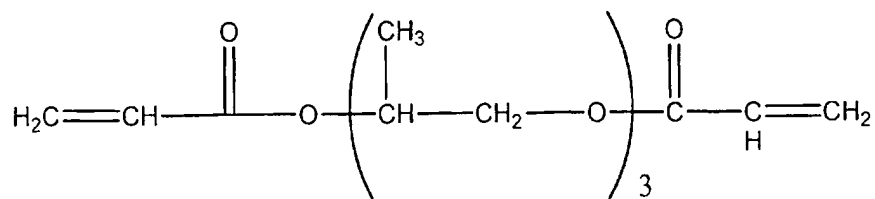
synthèse, telle que les huiles de marque Voltalef®
répondant à la formule générale :

$\text{Cl}-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{Cl}$, avec n allant de 3 à 4.

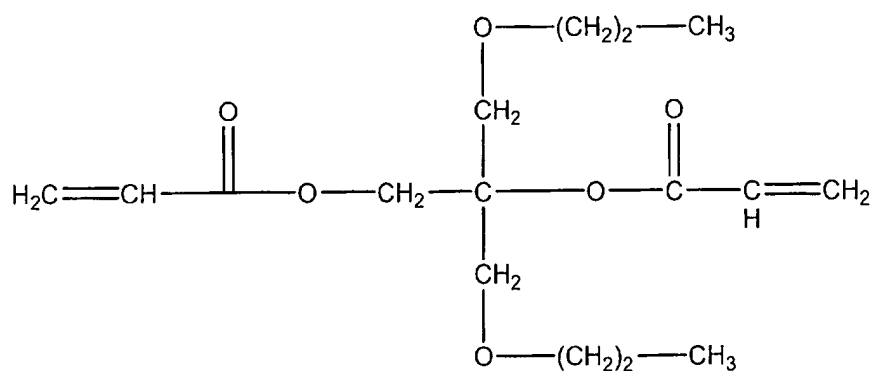
- 5 De préférence, l'huile est présente dans la composition à une teneur allant de 0,5 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition peut comprendre également un
10 ou plusieurs solvants réactifs, c'est-à-dire des solvants aptes à solubiliser les résines tout en étant apte à réagir au cours de la photopolymérisation.

Le solvant réactif peut être choisi parmi les solvants répondant à l'une des formules suivantes :



Tripropylène glycol diacrylate (TPGDA)



2-néopentylglycol diacrylate propoxylé (PONPGDA)
et les mélanges de ceux-ci.

La teneur en solvant réactif peut être de
40 à 80% en poids de celui des résines époxyvinylester
ou uréthaneacrylate.

Les compositions de l'invention peuvent
être utilisées dans de nombreux domaines. Ainsi, elles
peuvent être utilisées pour la réalisation de pièces
moulées et de maquettes calcinables pour des nombreuses
applications.

En particulier, les compositions de l'invention peuvent être utilisées dans le domaine dentaire.

Ainsi, l'invention a pour objet également
5 l'utilisation d'une composition telle que décrite précédemment, pour la fabrication d'une préforme et/ou une maquette de prothèse dentaire, plus particulièrement d'une prothèse dentaire adjointe amovible.

10 On précise que, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par préforme, un projet réalisé avec la composition de l'invention, ledit projet étant destiné à définir la structure de futures prothèses fixées ou amovibles. Par exemple, une préforme peut
15 être un élément type d'une prothèse dentaire amovible, tels que la plaque, les crochets, les barres. Cette préforme sert de base au prothésiste dentaire, pour réaliser une maquette de la future prothèse dentaire, la maquette correspondant à l'ensemble des préformes
20 assemblés susmentionnées. A cette maquette, le prothésiste peut adjoindre des éléments complémentaires adéquats par exemple, en cire, tels que des dents de remplacement. Une fois la maquette finalisée, celle-ci est photopolymérisée afin de conserver sa forme
25 modelée.

Ainsi, l'invention a trait également à une préforme et/ou une maquette à base d'une composition photopolymérisable telle que décrite précédemment.

Une telle maquette peut être réalisée par
30 un procédé comprenant les étapes suivantes :

- ne étape de prise d'empreinte, effectuée en appliquant sur une partie buccale à pourvoir d'une prothèse, un matériau adéquat, de manière à obtenir une empreinte de ladite partie buccale ;

5 - une étape de réalisation d'un modèle en plâtre, consistant à couler du plâtre dans l'empreinte précédemment préparée ;

 - une étape de modelage sur le modèle en plâtre de la maquette désirée avec la composition
10 photopolymérisable telle que décrite précédemment ;

 - une étape de photopolymérisation de ladite maquette ;

 - une étape de séparation de ladite maquette ainsi photopolymérisée du modèle en plâtre.

15 Comme mentionné précédemment, cette maquette sert de base à la réalisation d'une prothèse dentaire.

 Ainsi, l'invention a également pour objet un procédé d'élaboration d'une prothèse dentaire
20 comprenant successivement :

 - la mise en œuvre du procédé d'élaboration de la maquette décrit précédemment ;

 - une étape de mise en revêtement dans un cylindre de ladite maquette, à l'issue de laquelle l'on
25 obtient un moule en revêtement de la prothèse dentaire ;

 - une étape de calcination de ladite maquette ;

 - une étape de remplissage du moule en
30 revêtement par un métal ou alliage métallique fondu,

suivie d'un refroidissement, de manière à solidifier le métal ou alliage métallique ;

- une étape de destruction du moule en revêtement, de manière à libérer la prothèse dentaire
5 métallique.

L'étape de prise d'empreinte, étape préliminaire à la réalisation de la maquette, consiste à reproduire en négatif la partie buccale à pourvoir d'une prothèse, de façon à obtenir une empreinte de
10 cette partie. Plus précisément, cette étape consiste, à interposer dans la cavité buccale, par exemple, un porte-empreinte, c'est-à-dire un dispositif de forme adaptée comprenant le matériau à empreinte. Ce matériau à empreinte est un matériau à prise rapide, c'est-à-
15 dire qui a la capacité, après moulage, de durcir à température ambiante. De tels matériaux peuvent être choisis, par exemple, parmi les alginates, les hydrocolloïdes.

Cette empreinte sert de base pour la
20 réalisation d'un modèle en plâtre, qui correspond au maître-modèle, ledit maître-modèle étant réalisé par coulée de plâtre dans l'empreinte précédemment citée.

Grâce aux propriétés inhérentes aux compositions de l'invention (à savoir malléabilité, élasticité),
25 celles-ci peuvent être directement appliquées sur le maître-modèle afin de constituer la maquette de la prothèse dentaire. Cette étape de modelage consiste, plus précisément, à former sur le maître-modèle les éléments précurseurs (ou préformes)
30 de la future prothèse, à savoir par exemple la plaque base, les crochets, les éventuelles barres, qui vont

constituer par exemple le futur châssis de la prothèse, l'ensemble de ces préformes constituant une maquette de la future prothèse dentaire. Une fois le modelage achevé, la maquette en composition est
5 photopolymérisée, au cours d'une étape de photopolymérisation, ladite étape pouvant se dérouler au fur et à mesure de la construction des éléments constitutifs de la maquette ou à l'issue de l'élaboration de la maquette.

10 Plus précisément, cette étape de photopolymérisation peut s'effectuer en soumettant les éléments constitués à partir des compositions de l'invention à une lumière UV, fournie par exemple par une lampe UV émettant une lumière de longueur d'onde
15 allant de 400 à 500 nm.

Une fois la photopolymérisation achevée, la maquette ainsi photopolymérisée est séparée du modèle en plâtre. Cette maquette présente la particularité de conserver, après ladite séparation, sa
20 forme initiale (à savoir la forme établie sur le modèle en plâtre), en raison des propriétés élastiques des compositions photopolymérisables de l'invention.

Cette maquette sert de base à la réalisation de la prothèse dentaire.

25 On précise que cette maquette peut être éventuellement finalisée par façonnage d'éléments adéquats sur celle-ci en des matériaux, tels que de la cire, lesdits éléments pouvant être par exemple, des dents de remplacement.

Le procédé de réalisation de la prothèse dentaire, selon l'invention comprend, comme mentionné précédemment, la mise en œuvre du procédé d'élaboration d'une maquette tel qu'exposé ci-dessus.

5 La maquette subit ensuite une étape de mise en revêtement dans un cylindre, ladite étape consistant à recouvrir de revêtement le matériau de la maquette. A l'issue de cette étape de mise en revêtement, l'on obtient un moule en revêtement de la prothèse dentaire,
10 ce moule épousant la forme de la maquette.

On précise que, par revêtement, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un matériau de moulage réfractaire.

Le procédé comprend, après l'étape de mise
15 en revêtement, une étape de calcination de la maquette. Plus précisément, cette étape consiste à chauffer à une température adéquate l'ensemble constitué du moule en revêtement et de la maquette à base de composition photopolymérisable de l'invention. Cette température
20 est choisie de manière à calciner la maquette, cette température pouvant être une température de 1000°C sous air.

A l'issue de cette étape, la composition photopolymérisable de l'invention, du fait de son
25 caractère calcinable, a disparu sans laisser de résidus et il subsiste uniquement le moule en revêtement de la prothèse dentaire.

Ce moule en revêtement est ensuite rempli d'un métal, de préférence un métal noble (tel que Ag,
30 Pd, Pt) ou alliage métallique fondu tel qu'un alliage à base de chrome, de cobalt, de titane. Après

refroidissement s'accompagnant d'une solidification dudit métal ou alliage, le moule en revêtement est détruit, par exemple, par fracture, de manière à libérer la prothèse dentaire métallique.

5

Grâce à l'utilisation des compositions photopolymérisables de l'invention, le procédé d'élaboration d'une prothèse dentaire de l'invention se révèle être plus rapide et moins coûteux que les
10 procédés classiques, tels que celui exposé dans la partie état de la technique antérieure de la présente description.

En effet, l'utilisation des compositions selon l'invention pour réaliser une maquette de
15 prothèse dentaire permet de s'affranchir de deux étapes classiques des procédés d'élaboration de prothèse dentaire, à savoir l'étape de prise d'empreinte en gélatine ou en silicone par contre-moulage du modèle en plâtre et l'étape de réalisation d'un modèle en
20 revêtement, par coulée du revêtement dans l'empreinte en gélatine ou en silicone. Par conséquent, l'on assiste, grâce à l'invention, à un gain de temps considérable et également à une réduction de la consommation en revêtement.

25 De plus, le fait de placer uniquement la maquette à base d'une composition de l'invention dans le cylindre pour la mise en revêtement permet d'obtenir un gain de place conséquent dans ce cylindre par rapport aux mises en revêtement réalisés classiquement
30 à partir d'une maquette généralement en cire modelée sur un modèle en revêtement. Grâce au gain de place

obtenu, il est ainsi possible, selon l'invention, d'effectuer la mise en revêtement simultanée de plusieurs maquettes dans un même cylindre.

5 L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

10 Les compositions présentées ci-dessous et conformes à l'invention sont des compositions présentant les critères suivants :

- un faible retrait (<1%) après photopolymérisation ;
- 15 - une contrainte à la rupture comprise entre 10 et 100 Mpa tout en possédant un allongement à la rupture d'environ 5% ;
- une viscosité importante pour faciliter la mise en œuvre, sous forme d'une pâte, pour modeler
- 20 les préformes désirées ;
- une certaine mémoire de forme ou rigidité intrinsèque ;
- un pouvoir collant faible avant photopolymérisation ;
- 25 - un taux de calcination de 100% à 1000°C sous air ;
- un caractère élastique.

EXEMPLE 1.

Une composition photopolymérisable conforme
à l'invention et présentant les caractéristiques
5 susmentionnées comprend les éléments suivants :

	- Résine époxyvinylester CN104:	25%
	- Résine uréthane acrylate CN934 :	10%
	- Polyamide 12 Orgasol :	9,7%
10	- Initiateur Irgacure :	0,3%
	- Elastomère Escorène :	55%

EXEMPLE 2.

15 Une composition photopolymérisable conforme
à l'invention et présentant les caractéristiques
susmentionnées comprend les éléments suivants :

	- Résine époxyvinylester CN104:	35,9%
20	- Résine uréthane acrylate CN934 :	24,0%
	- Huile Voltalef® :	2,0%
	- Polyamide 12 Orgasol :	10,5%
	- Résine polyester Norsodyne G703 :	10,0%
	- Photoinitiateur Irgacure 819 :	0,1%

25

EXEMPLE 3.

Une composition photopolymérisable conforme
30 à l'invention comprend les constituants suivants :

	- Résine époxyvinylester CN104 :	52,5%
	- Résine uréthane acrylate :	22,5%
	- Huile Voltalef® 1S :	10,2%

- Polyamide 6 Orgasol : 10,5%
- Cellulose Whatman : 4,0%
- Photoinitiateur Irgacure 819 : 0,3%

5 EXEMPLE 4.

Une composition photopolymérisable conforme à l'invention comprend les éléments suivants :

- 10 - Résine époxyvinylester CN104 : 37,0%
 - Résine uréthane acrylate CN934 : 6,9%
 - Huile végétale : 2,4%
 - TPGDA* : 24,7%
 - Amidon soluble Prolabo : 25,2%
 - 15 - Acétate de cellulose Whatman : 3,7%
 - Photoinitiateur Irgacure : 0,1%
- *Tripropylèneglycoldiacrylate

EXEMPLE 5.

20

Une composition photopolymérisable conforme à l'invention comprend les éléments suivants :

- Résine époxyvinylester CN104 : 39,0%
- 25 - Résine uréthane acrylate CN934 : 6,5%
- PLASTIFORM : 27,4%
- ORGASOL 2001 UD NAT2 : 26,5%
- Photoinitiateur Irgacure : 0,6%

30

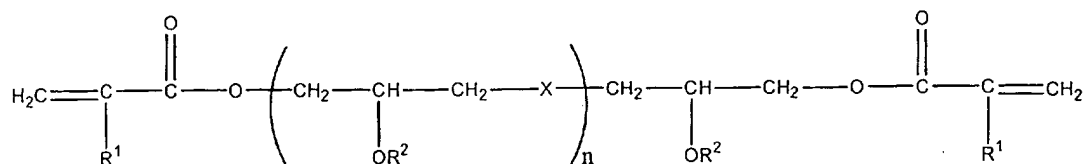
REVENDECATIONS

1. Composition photopolymérisable

comprenant :

- 5 - au moins une résine époxyvinylester ;
- au moins une résine uréthane acrylate ;
- au moins une charge particulaire
- organique non siliconée présentant une taille moyenne
- de particules inférieure à 10 μm et une surface
- 10 spécifique supérieure à 10 m^2/g ;
- au moins un photoinitiateur.

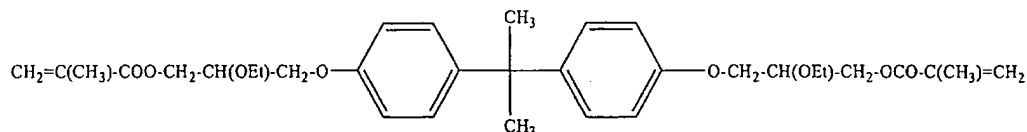
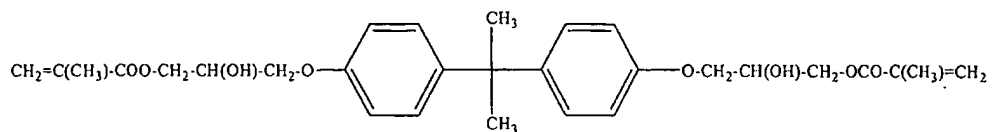
2. Composition photopolymérisable selon la
revendication 1, dans laquelle la résine
15 époxyvinylester répond à la formule :



dans laquelle :

- R^1 représentant un atome d'hydrogène ou un
- groupe méthyle ;
- 20 - R^2 représente un atome d'hydrogène ou un
- groupe alkyle comportant de 1 à 3 atomes de carbone ;
- X représente un motif bisphénolique A ;
- n est un entier allant de 3 à 10.

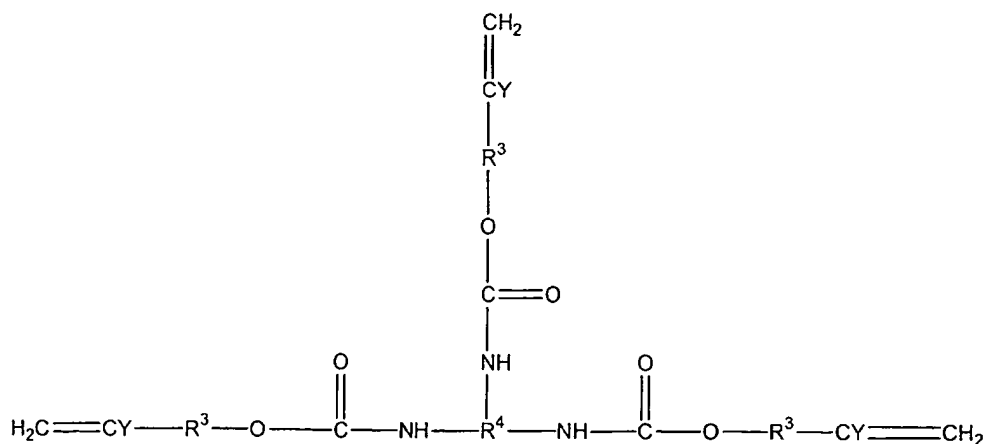
25 3. Composition photopolymérisable selon la
revendication 1 ou 2, dans laquelle la résine
époxyvinylester est choisie parmi les résines de
formules suivantes :



5 avec Et représentant un groupe éthyle.

4. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la résine époxyvinylester est présente dans la composition à une teneur allant de 18 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

5. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la résine uréthane acrylate répond à la formule générale suivante :



dans laquelle :

- R^3 représente un groupe de formule $-CH_2-(CH_2)_n-O-CO-$ avec n étant un entier égal à 1 ou 2 ;
- 5 - Y représente H ou $-CH_3$;
- R^4 représente un groupe alkylène comportant de 1 à 10 atomes de carbone.

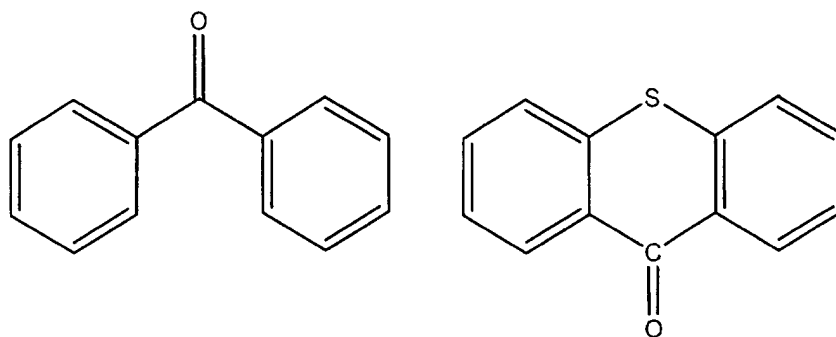
10 6. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la résine uréthane acrylate est présente, dans la composition, à un teneur allant de 1 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 7. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la charge particulaire organique non siliconée est choisie parmi les polymères particuliers du groupe
20 constitué par des polyamides, des polyacrylates, des polyoléfines éventuellement fluorés, des polysaccharides.

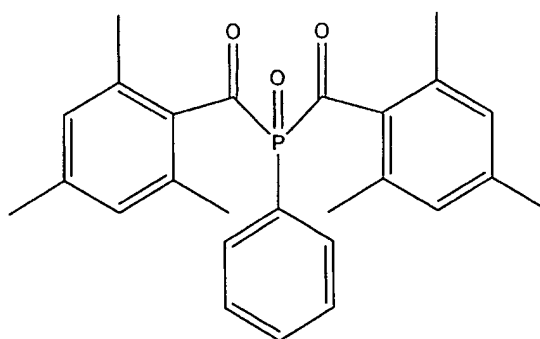
 8. Composition photopolymérisable selon
25 l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la charge particulaire organique non siliconée est présente dans la composition à une teneur allant de 10 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

9. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le photoinitiateur est choisi parmi les cétones aromatiques, les composés bis-acyl phosphine oxide.

10. Composition photopolymérisable selon la revendication 9, dans laquelle le photoinitiateur correspond à des cétones aromatiques répondant aux formules suivantes :

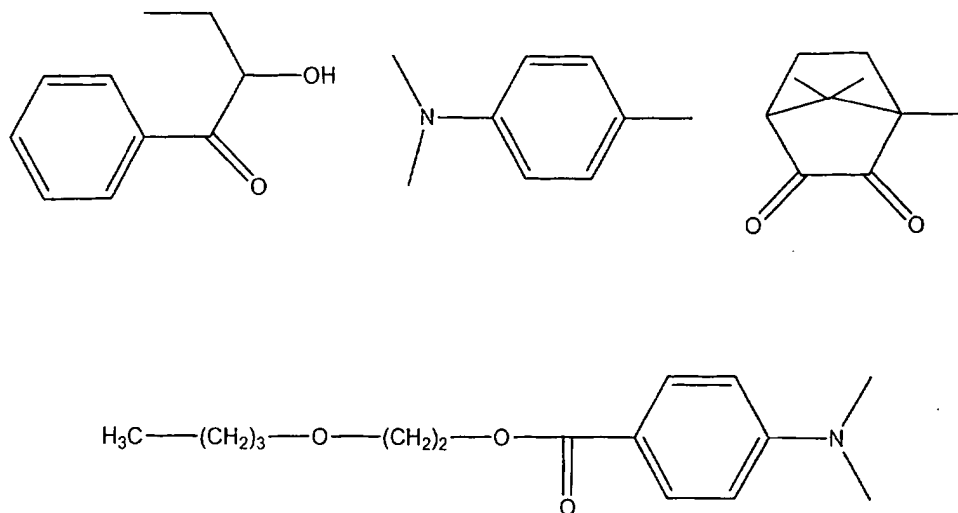


11. Composition photopolymérisable selon la revendication 9, dans laquelle le photoinitiateur correspond à un composé bis-acyl phosphine oxide de formule suivante :



12. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans

laquelle le photoinitiateur répond à l'une des formules suivantes :



5

13. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le photoinitiateur est présent dans la composition en une teneur allant de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, comprenant, en outre, au moins un composé élastomère et/ou une composition élastomérique.

15. Composition photopolymérisable selon la revendication 14, dans laquelle le composé élastomère est un composé choisi parmi les copolymères (éthylène/acétate de vinyle), les copolymères (hexafluoropropylène/fluorure de vinylidène).

20

16. Composition photopolymérisable selon la revendication 14 ou 15, dans laquelle le composé élastomère et/ou la composition élastomérique est (sont) présent(s), dans la composition, à une teneur
5 allant de 20 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

17. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, comprenant,
10 en outre, au moins une résine polyester.

18. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comprenant, en outre, au moins une huile.
15

19. Composition photopolymérisable selon la revendication 18, dans laquelle l'huile est une huile non siliconée.

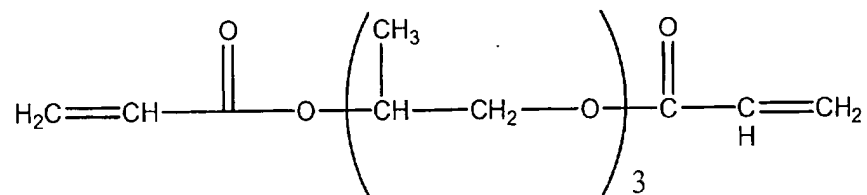
20. Composition photopolymérisable selon la revendication 18 ou 19, dans laquelle l'huile est une huile de formule :



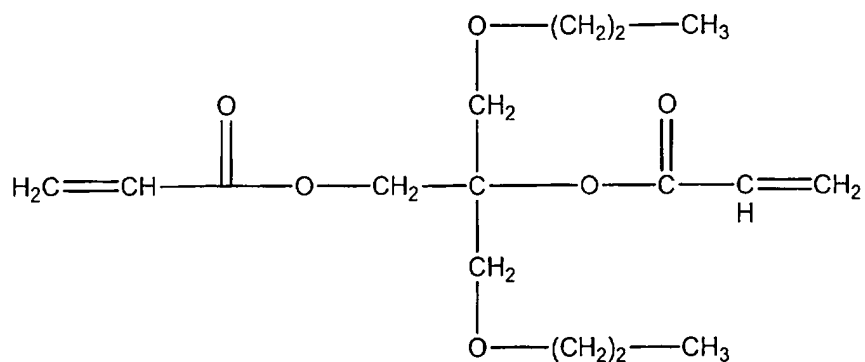
21. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans laquelle l'huile est présente, dans la composition, à une teneur allant de 0,5 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

22. Composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comprenant, en outre, au moins un solvant réactif.

5 23. Composition photopolymérisable selon la revendication 22, dans laquelle le solvant réactif est choisi parmi les solvants répondant à l'une des formules suivantes :



Tripropylène glycol diacrylate (TPGDA)



10 2-néopentylglycol diacrylate propoxylé (PONPGDA)
et les mélanges de ceux-ci.

24. Utilisation d'une composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 pour la fabrication d'une préforme et/ou d'une maquette de prothèse dentaire.

5

25. Préforme de prothèse dentaire à base d'une composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

10

26. Maquette de prothèse dentaire à base d'une composition photopolymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

27. Procédé de préparation d'une maquette de prothèse dentaire comprenant les étapes suivantes :

15

- une étape de prise d'empreinte, effectuée en appliquant sur une partie buccale à pourvoir d'une prothèse, un matériau adéquat, de manière à obtenir une empreinte de ladite partie buccale ;

20

- une étape de réalisation d'un modèle en plâtre, consistant à couler du plâtre dans l'empreinte précédemment préparée ;

- une étape de modelage sur le modèle en plâtre de la maquette désirée avec la composition photopolymérisable telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 23;

25

- une étape de photopolymérisation de ladite maquette ;

- une étape de séparation de ladite maquette ainsi photopolymérisée du modèle en plâtre.

30

28. Procédé de préparation d'une prothèse dentaire, comprenant:

- la mise en œuvre du procédé d'élaboration de la maquette selon la revendication 27 ;
- 5 - une étape de mise en revêtement dans un cylindre de ladite maquette, à l'issue de laquelle l'on obtient un moule en revêtement de la prothèse dentaire ;
- 10 - une étape de calcination de ladite maquette ;
- une étape de remplissage du moule en revêtement par un métal ou alliage métallique fondu, suivie d'un refroidissement, de manière à solidifier le métal ou alliage métallique ;
- 15 - une étape de destruction du moule en revêtement, de manière à libérer la prothèse dentaire métallique.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 635756
FR 0350334

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 073 995 A (BAYER AG) 16 mars 1983 (1983-03-16)	1-26	C08F220/36
A	* page 21, ligne 13-16 * * page 28, ligne 1-19 *	27,28	C08F2/46 C08L33/04 A61K6/04

X	EP 0 188 232 A (NIPPON PAINT CO LTD) 23 juillet 1986 (1986-07-23)	1-26	
	* page 10, ligne 4-7 * * revendications *		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08L C08F A61C A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 avril 2004		Andriollo, G	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0350334 FA 635756

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-04-2004**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0073995	A	16-03-1983	DE	3135113 A1	24-03-1983
			AT	27283 T	15-06-1987
			DE	3276368 D1	25-06-1987
			EP	0073995 A1	16-03-1983
			JP	1639784 C	18-02-1992
			JP	3002161 B	14-01-1991
			JP	58052303 A	28-03-1983
			US	4437836 A	20-03-1984

EP 0188232	A	23-07-1986	JP	1764560 C	28-05-1993
			JP	4056842 B	09-09-1992
			JP	61162501 A	23-07-1986
			CA	1272541 A1	07-08-1990
			DE	3675950 D1	17-01-1991
			EP	0188232 A2	23-07-1986
			US	4937173 A	26-06-1990
